



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 6月27日

出願番号

Application Number:

特願2001-194983

[ST.10/C]:

[JP2001-194983]

出願人

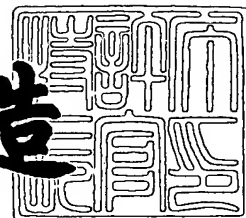
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2002年 1月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3116675

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1011040

【提出日】 平成13年 6月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40  
H01M 4/52

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 樟本 靖幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 藤本 正久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 藤谷 伸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 堂本 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 地藤 大造

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 樽井 久樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 19978

【出願日】 平成13年 1月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9206959

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含む負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解液を含む電解質とを備えるリチウム二次電池において、

前記正極活物質が、気相または液相から基板上に堆積して形成した少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記薄膜が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記薄膜が基板に対して略垂直方向に伸びた柱状構造を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記薄膜形成方法が、スパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着法、溶射法、またはめっき法あるいはこれらを組み合わせた方法であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 鉄を含む酸化物が、カリウムを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記カリウムの濃度が膜厚方向に対して、基板側から表面側に向かって暫時減少していることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 鉄及びカリウムを含む酸化物が、さらに炭素を含むことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記基板が電子伝導性を有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 前記基板が金属または合金であることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 前記基板がアルミニウムまたはアルミニウム合金であることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 1】 前記基板と前記薄膜の界面において、前記基板成分と前記薄膜成分が相互に拡散していることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 2】 気相または液相から集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用正極であって、

前記活物質薄膜が少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とすることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 3】 前記活物質薄膜が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 4】 前記活物質薄膜が前記基板に対して略垂直方向に伸びた柱状構造を有することを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 5】 鉄を含む酸化物がカリウムを含むことを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 6】 前記カリウムの濃度が膜厚方向に対して、基板側から表面側に向かって暫時減少していることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 7】 鉄及びカリウムを含む酸化物が、さらに炭素を含むことを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 8】 前記基板と前記薄膜の界面において、前記基板成分と前記薄膜成分が相互に拡散していることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 9】 前記薄膜形成方法が、スパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着法、溶射法またはめっき法あるいはこれらを組み合わせた方法であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

現在、リチウムイオン電池と称せられるリチウム二次電池は、携帯電話やパソコン用の電源として広く用いられている。現在一般に実用化されているリチウム二次電池は、重量エネルギー密度が $150\text{Wh/kg}$ 程度であり、さらなる重量エネルギー密度の高密度化が求められている。

#### 【0003】

現在一般に実用化されているリチウム二次電池は、負極に黒鉛などの炭素系材料を用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム含有酸化物を用い、電解液に $\text{LiPF}_6$ などの電解質塩を溶かしたエチレンカーボネートのような環状カーボネートやジメチルカーボネートのような鎖状カーボネートなどの有機溶剤を用いている。この種のリチウム二次電池では、充放電を通じて、リチウムイオンが正極と負極を行き来するだけであるので、エネルギー密度は正極比容量、負極比容量、及び電池電圧によって決定される。

#### 【0004】

負極に用いられている炭素系材料の実比容量は最も大きい黒鉛で $370\text{mAh/g}$ であり、正極に一般的に用いられている $\text{LiCoO}_2$ の実比容量は約 $150\text{mAh/g}$ である。このように、正極と負極の実比容量を比べた場合、負極の容量が、正極の倍以上であり、重量エネルギー密度を高めるには負極より正極の実比容量を高めた方が効果的であることがわかる。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ のようなリチウム含有酸化物は、 $\text{Li}$ を完全に引き抜くと、結晶構造が崩れ充放電サイクル特性が著しく低下してしまうことが知られている。従って、このような $\text{Li}$ 含有酸化物を用いて正極の実比容量を高めることは困難である。また、コバルトは埋蔵量が少なく、高価であるため、これに代わる正極材料が求められている。

## 【0006】

本発明の目的は、放電容量が高くかつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池は、リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含む負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解液を含む電解質とを備えるリチウム二次電池であり、正極活物質が、気相または液相から基板上に堆積して形成した少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴としている。

## 【0008】

鉄を含む酸化物としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ などが挙げられ、上記薄膜はこれらの結晶を含んでいることが好ましい。また、上記薄膜としては、基板に対して概ね垂直方向に伸びた柱状構造を有しているものが充放電サイクル特性の向上の観点から好ましい。その理由の詳細は不明であるが、柱状構造を有することにより、充放電に伴う正極活物質の膨張・収縮も膜厚方向にその変化を生じやすくなり、その結果、充放電サイクルを繰り返しても薄膜全体の構造が崩れにくく、容量の低下が少なくなるものと思われる。

## 【0009】

また、鉄を含む酸化物は、その他の元素を含んでいてもよい。例えば、鉄を含む酸化物はカリウムを含んでいてもよい。このような鉄及びカリウムを含む化合物としては、例えば、 $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ などが挙げられる。これらのフェライト材料は、従来からリチウム二次電池の正極材料として研究されている材料である。従来、これらの材料は、粉末状のものを、結着剤及び導電剤と混合して、成型あるいは集電体上に塗布して電極として作製されている。

## 【0010】

本発明において、上記の少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜は、気相または液相から基板上に堆積して形成される。このような薄膜形成方法としては、スパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着（CVD）法、溶

射法、またはめっき法、あるいはこれらを組み合わせた方法が挙げられる。

【0011】

本発明において、活物質として用いる少なくとも鉄を含む酸化物は、上述のようにさらにカリウムを含んでいてもよい。また、上記カリウムは膜厚方向にその濃度に分布があってもよく、基板／薄膜界面から薄膜表面に向かって暫時減少するような分布であることが好ましい。カリウムの含有によって、鉄酸化物へのリチウムイオンの挿入・脱離反応が影響を受け、おそらくはリチウムの反応量が減少するため、反応に伴う膨張収縮も減少するものと思われる。その結果、結晶構造が崩れにくくなるものと思われる。さらに、カリウムが膜厚方向に上記分布をしていると、基板側でより薄膜構造が安定し、基板との密着性も増加し、充放電サイクルを繰り返しても薄膜全体の構造が崩れにくく、容量の低下を抑え、安定した充放電サイクルが可能になると考えられる。

【0012】

また、鉄及びカリウムを含む酸化物は、さらに炭素を含んでいてもよい。これによって、一般的に絶縁体である鉄酸化物薄膜の導電性が向上し、リチウムイオンの移動が容易になると考えられ、この観点から、導電性の元素あるいは化合物を含有することで、同様の効果が得られると考えられる。

【0013】

本発明においては、基板として、電子伝導性を有する基板を用いることが好ましい。電子伝導性を有する基板を用いることにより、基板を集電体として機能させることができる。基板は、金属あるいは合金であることが好ましく、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金であることが好ましい。集電体として用いる場合、その厚みが薄いことが好ましいので、基板として金属または合金からなる箔を用いることが好ましい。

【0014】

また、上記基板と上記鉄酸化物薄膜との界面において、基板成分と薄膜成分が互いに拡散していることが好ましい。基板成分と薄膜成分の拡散により、薄膜と基板との密着性が向上するとともに、上記カリウムの含有の効果と同様、鉄酸化物とリチウムイオンとの反応の抑制による効果も考えられる。



## 【 0 0 1 5 】

本発明の構成を有する鉄酸化物薄膜を形成する方法としては、上述したように各種真空プロセスや溶射法、めっき法、あるいはこれらを組み合わせた方法が挙げられるが、特にスパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着（CVD）法が好ましい。これは、薄膜形成時における温度の影響により、基板成分及び薄膜成分の相互拡散が増加するとともに、薄膜が柱状に成長しやすくなるからである。また、さらに薄膜形成条件を制御することで例えば膜厚方向に対する組成制御も容易である。また、例えば薄膜成長表面にイオンが照射されるような条件で形成することで、基板／薄膜界面での混合層（相互拡散領域）の形成や薄膜の結晶性（配向性）制御、成長方向の制御（柱状方向の成長促進）等も可能である。この具体的な方法としては、基板表面への蒸発材料の到達と同時にArや酸素などのイオンビームを照射する方法や、基板に実質的に負の電圧を印加することで、Arや酸素などのイオンを引き付け、基板に衝突するようにする方法がある。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のリチウム二次電池用正極は、気相または液相から集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用正極であり、活物質薄膜が少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とすることを特徴としている。

## 【 0 0 1 7 】

本発明のリチウム二次電池用正極は、上記本発明のリチウム二次電池に用いられる正極と同様のものである。

本発明のリチウム二次電池において用いられる負極は、リチウム二次電池の負極として用いることができるものであれば特に限定されるものではなく、リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含んでいる。リチウムを予め吸蔵させた材料としては、リチウムを予め吸蔵させた炭素系材料や、リチウムを予め吸蔵させた合金などが挙げられる。これらの合金としては、シリコン、アルミニウム、錫、ゲルマニウム、インジウム、マグネシウムとリチウムの合金などが挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

本発明のリチウム二次電池において用いられる電解質は、非水電解液を含む電解質である。非水電解液の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、非水電解液の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。また電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質を用いてもよい。

【0019】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

(実験1)

#### 【正極の作製】

アルミニウム箔(厚み $20\mu\text{m}$ )の上に、RFスパッタリング法により、 $\text{K}_{1.33}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ のターゲットを用いて薄膜を形成した。薄膜形成条件を表1に示す。

【0021】

表1に示すターゲットとしては、直径 $10.2\text{cm}$ (4インチ)、厚み $5\text{mm}$ のものを用いた。また、ターゲットの上に載せた炭素チップは、直径 $10\text{mm}$ 、厚み $1\text{mm}$ のものを、鉄チップは、 $10\text{mm}$ 角、厚み $1\text{mm}$ のものを表1に示す個数用いた。炭素チップは、粉末の黒鉛をペレット化したものを用いた。鉄チップは、上記形状の鉄板を用いた。

【0022】

【表1】

	ターゲット	チップ	投入電力	パッガス流量 Ar	パッガス流量 O <sub>2</sub>
実施例1	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	なし	350W	100sccm	0sccm
実施例2	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	炭素チップ 3個	350W	100sccm	0sccm
実施例3	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	炭素チップ 8個	350W	100sccm	5sccm
実施例4	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	鉄チップ 8個	350W	100sccm	5sccm

【0023】

上記薄膜を形成したアルミニウム箔を20mm角の大きさに切り出し、実施例1～4の電極とした。

比較例1の電極として、 $K_{1.4}Fe_{11}O_{17}$ の粉末からペレット電極を作製した。具体的には、 $K_{1.4}Fe_{11}O_{17}$ 粉末40重量部と、導電剤としてのアセチレンブラック40重量部と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン20重量部とを混合した後、直径16mm、厚み0.1mmに加圧成形し、その後110℃で真空乾燥してペレット電極を作製した。

【0024】

〔電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを体積比1：1の割合で混合させた混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1.0モル／リットルの割合で溶解し電解液を調製した。

【0025】

〔ピーカーセルの作製〕

上記正極を作用極として用い、対極及び参照極としてはリチウム金属を成形したものを、電解液としては上記の電解液を用いてピーカーセルを作製した。

【0026】

〔充放電サイクル試験〕

上記実施例1～4及び比較例1のピーカーセルについて、以下の条件で充放電

サイクル試験を行った。

【0027】

①実施例1～4の充放電条件

放電電流は、1サイクル目：2.0mA、2サイクル目：1.0mA、3サイクル目以降：0.5mAとし、放電終止電圧は0.5V（参照極に対する作用極の電位）とした。

【0028】

充電電流は、1サイクル目：2.0mA、2サイクル目：1.0mA、3サイクル目以降：0.5mAとし、充電終止電圧は4.0V（参照極に対する作用極の電位）とした。

【0029】

②比較例1の充放電条件

放電電流は2.0mAとし、放電終止電圧は0.5V（参照極に対する作用極の電位）とした。

【0030】

充電電流は2.0mAとし、充電終止電圧は4.0V（参照極に対する作用極の電位）とした。

図1に、実施例1～4及び比較例1のサイクル数と放電容量の関係を示す。図1から明らかなように、スパッタリング法で電極を作製した実施例1～4においては、充放電サイクルを繰り返しても容量の低下が少ない。これに対し、粉末から電極を作製した比較例1においては、充放電サイクルの繰り返しにより放電容量が大きく低下していることがわかる。

【0031】

表2に、3サイクル目及び11サイクル目の放電容量並びに11サイクル目の容量維持率を示す。11サイクル目の容量維持率は、以下の式により算出した値である。

【0032】

11サイクル目の容量維持率（％）＝（11サイクル目の放電容量／3サイクル目の放電容量）×100

【0033】

【表2】

	3サイクル目放電容量 (mAh/g)	11サイクル目放電容量 (mAh/g)	11サイクル目容量維持率
実施例1	547.4	463.5	84.7%
実施例2	460.0	457.6	99.5%
実施例3	417.9	409.4	98.0%
実施例4	318.5	342.2	107.4%
比較例1	578.6	320.2	55.3%

【0034】

表2から明らかなように、ターゲットの上に炭素チップまたは鉄チップを載せて作製した実施例2～3は、ターゲットの上に何も載せずに作製した実施例1に比べ、11サイクル目の容量維持率が大きくなっている。

【0035】

(実験2)

〔正極の作製〕

アルミニウム箔(厚み $20\mu\text{m}$ )の上に、反応性蒸着法により、Fe及びOからなる薄膜(フェライト薄膜)を作製した。反応性蒸着法では、真空チャンバー内に $\text{O}_2$ を導入し、電子ビーム(EB)ガンにより、Fe蒸着材を溶融し蒸発させることにより、基板であるアルミニウム箔の上にフェライト薄膜を形成した。

【0036】

また、Feの蒸着と同時に、アルミニウム箔に向けてイオンビームを照射する、イオンアシスト反応性蒸着法でも、鉄酸化物(フェライト)薄膜の形成を行った。

【0037】

表3に、各薄膜形成条件を示す。

【0038】

【表 3】

	成膜方法	蒸着材	蒸着速度 (nm/秒)	反応ガスO <sub>2</sub> 流量	イオンビーム 照射条件
実施例5	反応性蒸着法	Fe	0.25~0.40	10sccm	未照射
実施例6			0.20~0.30	20sccm	
実施例7			0.30~0.40	30sccm	
実施例8	イオンビーム アシスト反応性 蒸着法		0.40~0.50	30sccm	Ar4sccm イオン加速電圧200V イオン電流100mA
実施例9			0.50~0.60	26sccm	Ar4sccm O <sub>2</sub> 4sccm イオン加速電圧200V イオン電流100mA

## 【0039】

上記薄膜を形成したアルミニウム箔を 20 mm 角の大きさに切り出し、実施例 5～9 の電極とした。

比較例 2 として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を用いてペレット電極を作製した。具体的には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 40 重量部、導電剤としてのアセチレンブラック 40 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン 20 重量部を混合した後、直径 16 mm、厚み 0.1 mm に加圧成形し、110℃で真空乾燥して、電極を作製した。

## 【0040】

## 〔電解液の調製〕

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比 1 : 1 の割合で混合させた混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1.0 モル / リットルの割合で溶解し電解液を調製した。

## 【0041】

## 〔ピーカーセルの作製〕

上記正極を作用極として用い、対極及び参照極としてはリチウム金属を成形したものを、電解液としては上記の電解液を用いてピーカーセルを作製した。

## 【0042】

## 〔充放電サイクル試験〕

上記実施例 5～9 及び比較例 2 のピーカーセルについて、以下の条件で充放電サイクル試験を行った。

【 0 0 4 3 】

①実施例 5 ～ 9 の充放電条件

放電電流は 0. 5 m A とし、放電終止電圧は 0. 5 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

充電電流は 0. 5 m A とし、充電終止電圧は 3. 0 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

【 0 0 4 4 】

②比較例 2 の充放電条件

放電電流は 2. 0 m A とし、放電終止電圧は 0. 5 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

【 0 0 4 5 】

充電電流は 2. 0 m A とし、充電終止電圧は 4. 0 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

図 2 は、実施例 6 ～ 9 及び比較例 2 における充放電サイクル数と放電容量の関係を示す図である。図 2 から明らかなように、反応性蒸着法で作製した実施例 6 ～ 9 は、充放電サイクルを繰り返しても、容量の低下が少ない。これに対し、粉末から電極を作製した比較例 2 では、充放電サイクルを繰り返すことにより、放電容量が大きく低下している。

【 0 0 4 6 】

表 4 に、実施例 5 ～ 9 及び比較例 2 の 2 サイクル目及び 5 サイクル目の放電容量と、 5 サイクル目の容量維持率を示す。 5 サイクル目の容量維持率は、以下の式により算出した値である

5 サイクル目の容量維持率 (%) = ( 5 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量 ) × 1 0 0

【 0 0 4 7 】

【表 4】

	2サイクル目放電容量 (mA h/g)	5サイクル目放電容量 (mA h/g)	5サイクル目容量維持率
実施例5	189.2	78.2	41.3%
実施例6	276.8	403.0	145.6%
実施例7	266.4	308.3	115.7%
実施例8	1071.4	425.0	39.7%
実施例9	1050.3	444.8	42.3%
比較例2	1486.5	280.6	18.9%

## 【0048】

表4から明らかなように、実施例5～9の電池は、比較例2の電池に比べ、良好な充放電サイクル特性を示している。

次に、実験1及び2で作製した薄膜の走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。実施例1、7、及び9で作製した薄膜の破断面のSEM写真をそれぞれ図3（実施例1）、図4（実施例7）、及び図5（実施例9）に示す。倍率は30000倍である。断面にはほぼ膜厚方向に結晶が成長した構造が見られ、薄膜が柱状の構造であることがわかる。また、スパッタ法で形成した薄膜（実施例1：図3）は、基板との界面付近は一様で、表面付近のみ柱状になっていることがわかる。

## 【0049】

さらに、同様に実施例1、7、及び9で作製した薄膜の表面のSEM像をそれぞれ図6（実施例1）、図7（実施例7）、及び図8（実施例9）に示す。倍率は30000倍である。表面には微細な凹凸が存在することがわかる。また、反応性蒸着法で形成した膜（実施例7：図7、実施例9：図8）の表面には、断面像で見られた個々の柱状構造に対応する粒界がはっきりと見られる。

## 【0050】

次に、各薄膜の結晶性についてX線回折により評価した。実施例1、7、及び9と同条件でシリコン（Si）ウエハ上に作製した薄膜のX線回折結果をそれぞれ図9（実施例1）、図10（実施例7）、及び図11（実施例9）に示す。また、比較例1及び2で使用した $K_{1.4}Fe_{11}O_{17}$ 粉末（図12）、 $Fe_2O_3$ 粉末



(図13)並びに $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末(図14)のX線回折結果も併せて示す。

【0051】

これらの図の比較から、図9及び図10では非晶質成分も目立つが、幾つかの回折ピークが見られ、結晶性の薄膜であることがわかる。また、これらのピーク位置より、実施例1、7、及び9の薄膜は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ からなる薄膜であると考えられる。ただし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のピーク位置が非常に近いので、これらの区別はできなかった。また、カリウム含有ターゲットを用いてスパッタを行った膜の結果(図9)からは、 $\text{KO}$ 、 $\text{KFeO}$ などのピークも見られなかった。

【0052】

さらに、各薄膜の組成評価を行うために、SIMS分析を行った。実施例1、7、及び9で作製した薄膜の結果をそれぞれ図15(実施例1)、図16(実施例7)、及び図17(実施例9)に示す。これにより、各薄膜中の鉄、酸素濃度はほぼ一定であることがわかった。実施例1(図15)はカリウム含有ターゲットを用いてスパッタを行ったものであるが、薄膜中にもカリウムが存在していることがわかる。また、その分布が界面から表面に向かって徐々に減少していることがわかった。また、実施例9(図17)は、酸素イオンビームを照射しながら反応性蒸着を行い形成した薄膜であるが、イオンビームを照射しないで形成した実施例7の薄膜(図16)と比較して、界面付近でのアルミニウム(基板成分)の分布が広がっており、イオン照射により、相互拡散が促進されていることがわかる。

【0053】

上記の実施例では薄膜形成方法として、スパッタリング法及び反応性蒸着法を示したが、その他の薄膜形成方法である、真空蒸着法、化学蒸着法、溶射法、めっき法等により鉄酸化物の薄膜を形成して正極を作製しても、同様に充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることが可能である。

【0054】

【発明の効果】

本発明によれば、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム

二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における充放電サイクルと放電容量との関係を示す図。

【図 2】

本発明の実施例における充放電サイクルと放電容量との関係を示す図。

【図 3】

本発明の実施例における薄膜の断面の走査型電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0 0 倍）。

【図 4】

本発明の実施例における薄膜の断面の走査型電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0 0 倍）。

【図 5】

本発明の実施例における薄膜の断面の走査型電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0 0 倍）。

【図 6】

本発明の実施例における薄膜の表面の走査型電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0 0 倍）。

【図 7】

本発明の実施例における薄膜の表面の走査型電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0 0 倍）。

【図 8】

本発明の実施例における薄膜の表面の走査型電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0 0 倍）。

【図 9】

本発明の実施例における薄膜の X 線回折チャートを示す図。

【図 1 0】

本発明の実施例における薄膜の X 線回折チャートを示す図。

【図 1 1】

本発明の実施例における薄膜のX線回折チャートを示す図。

【図 1 2】

比較例における酸化鉄粉末のX線回折チャートを示す図。

【図 1 3】

比較例における酸化鉄粉末のX線回折チャートを示す図。

【図 1 4】

比較例における酸化鉄粉末のX線回折チャートを示す図。

【図 1 5】

本発明の実施例における薄膜のSIMS測定結果を示す図。

【図 1 6】

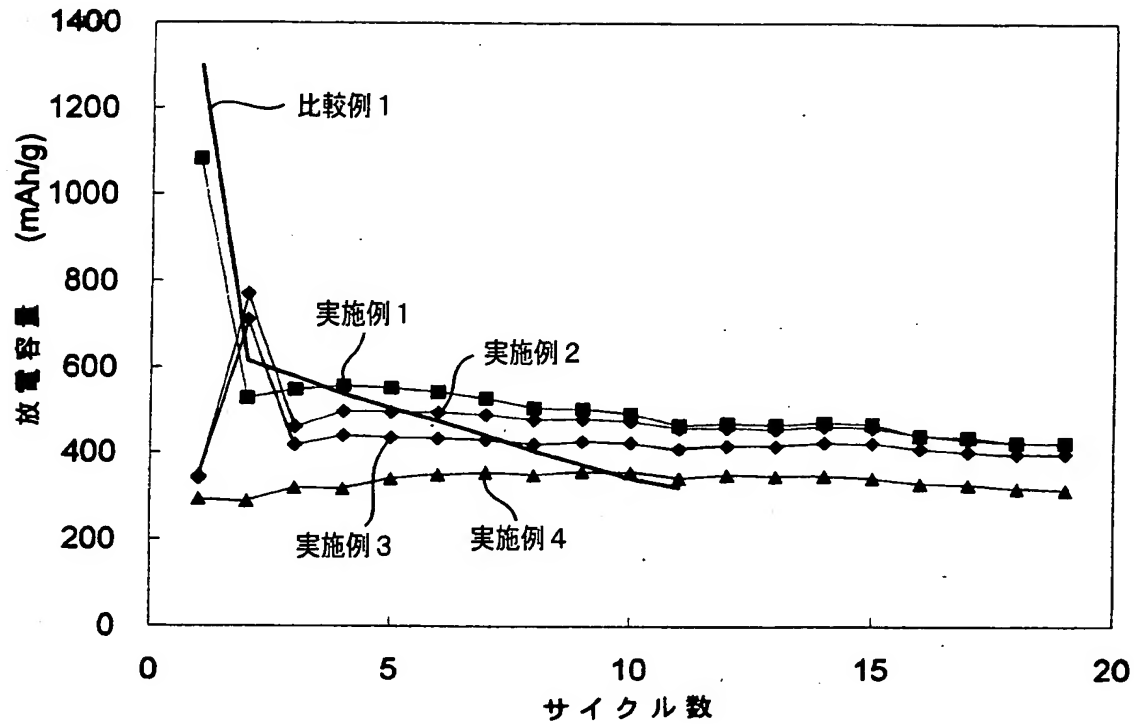
本発明の実施例における薄膜のSIMS測定結果を示す図。

【図 1 7】

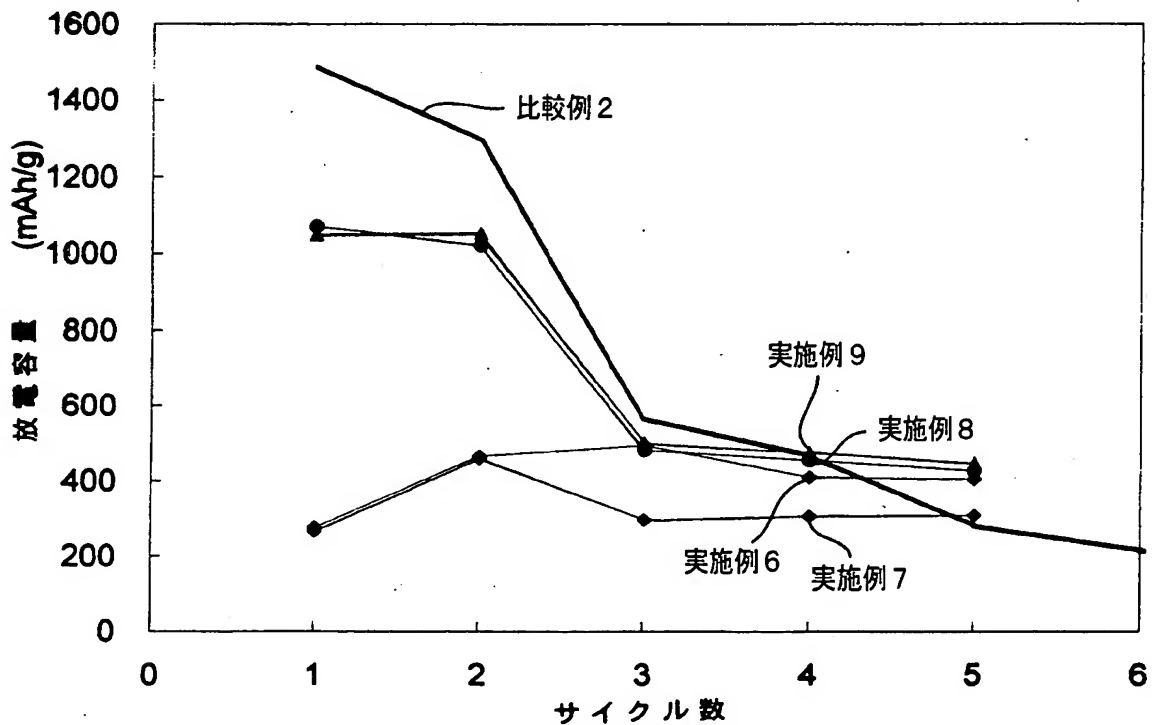
本発明の実施例における薄膜のSIMS測定結果を示す図。

【書類名】 図面

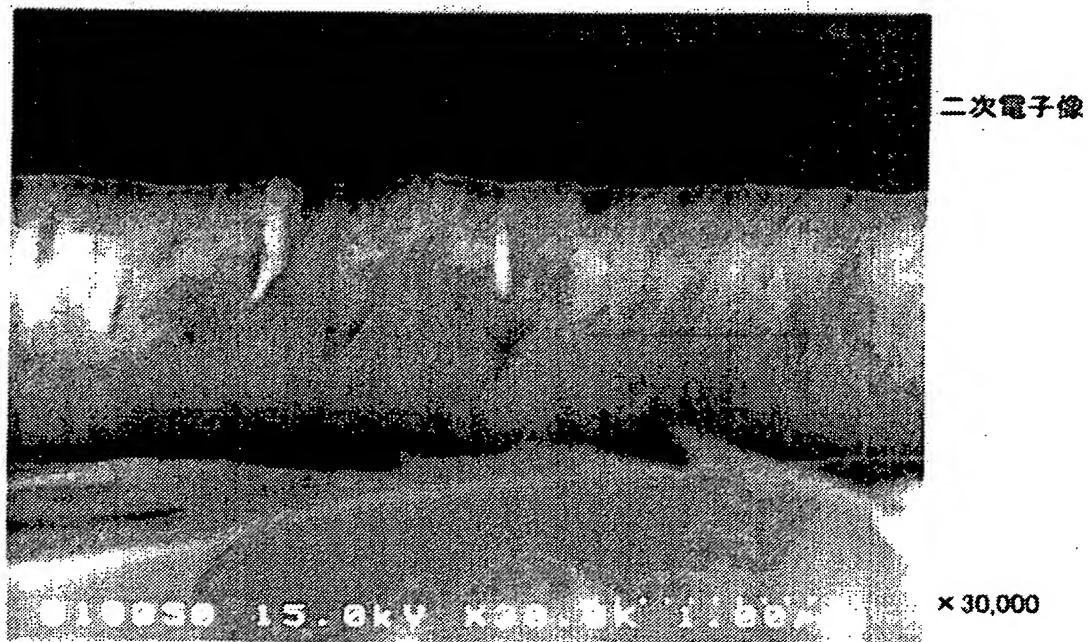
【図 1】



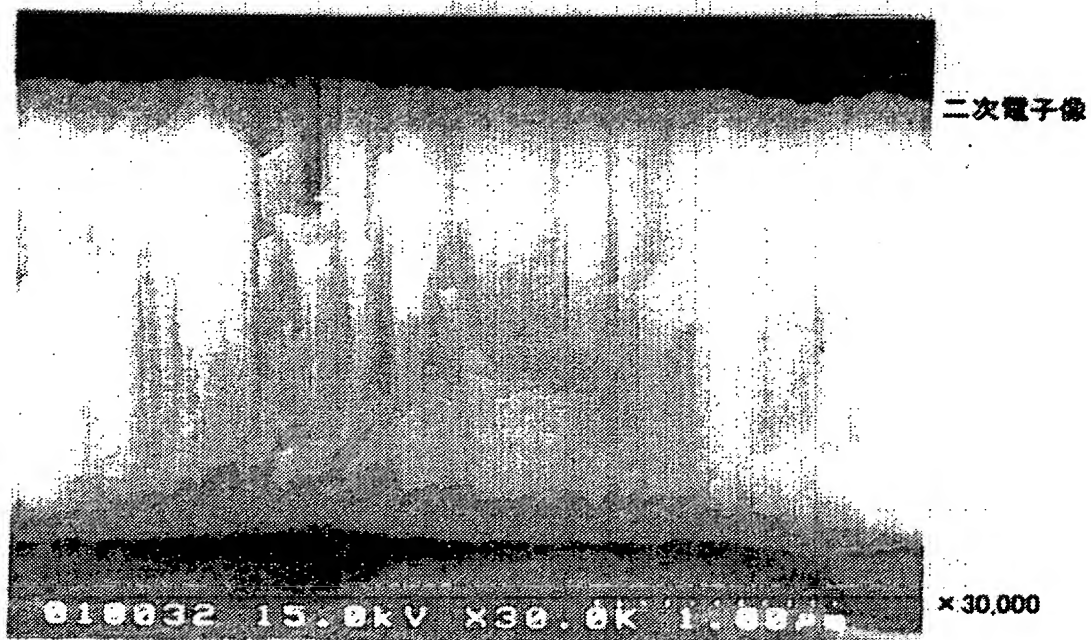
【図 2】



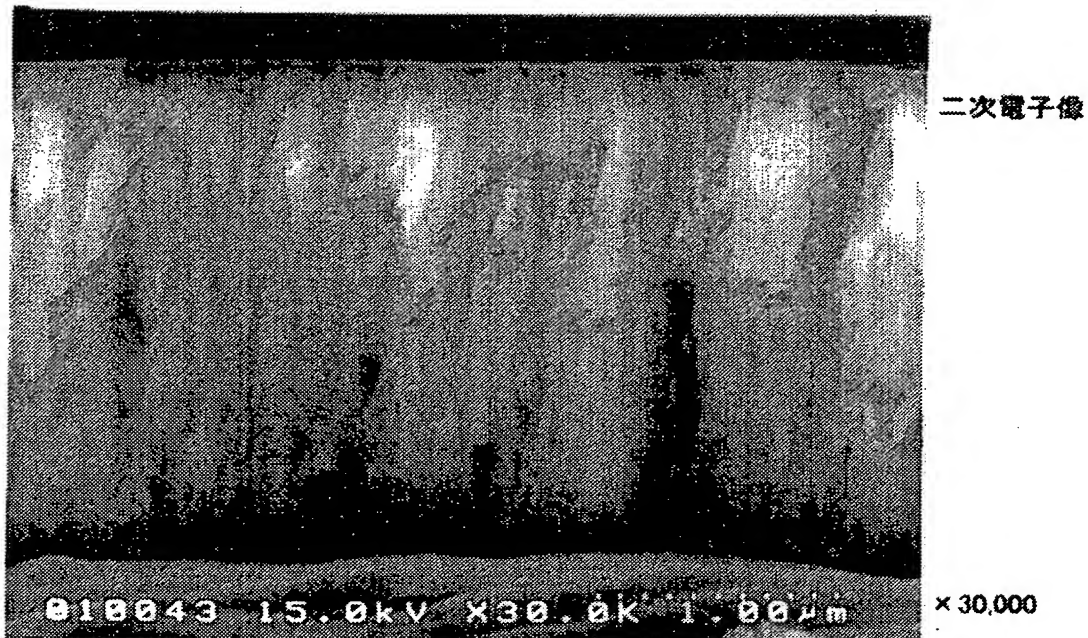
【図3】



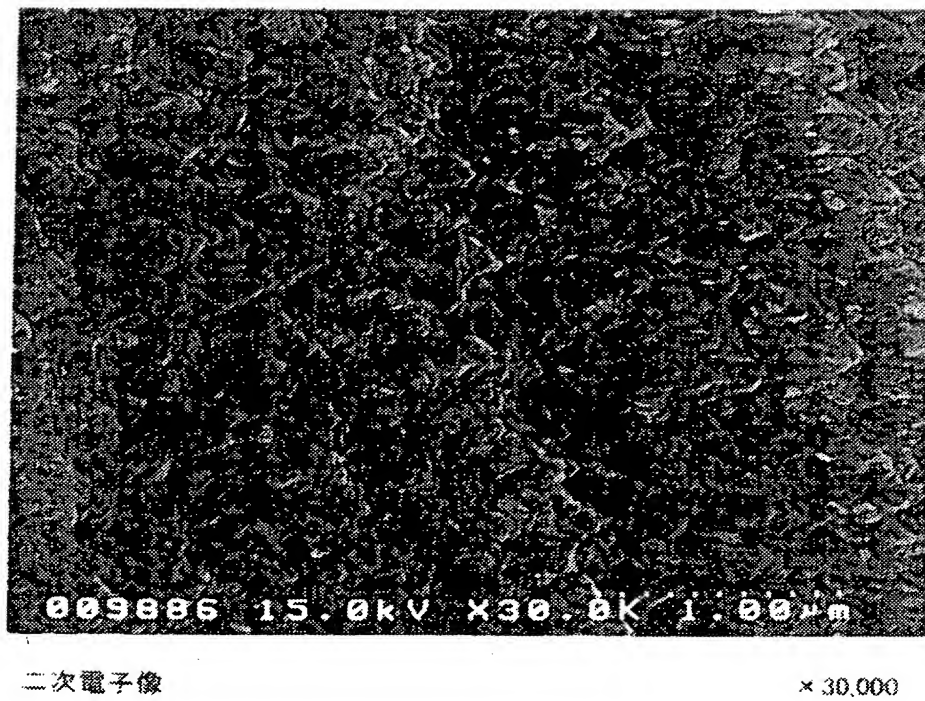
【図4】



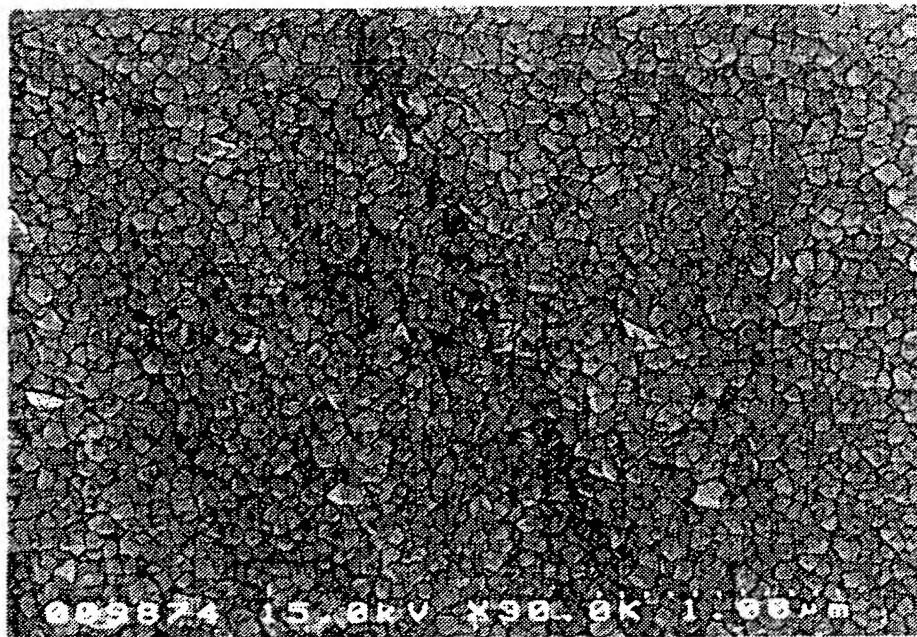
【図5】



【図6】



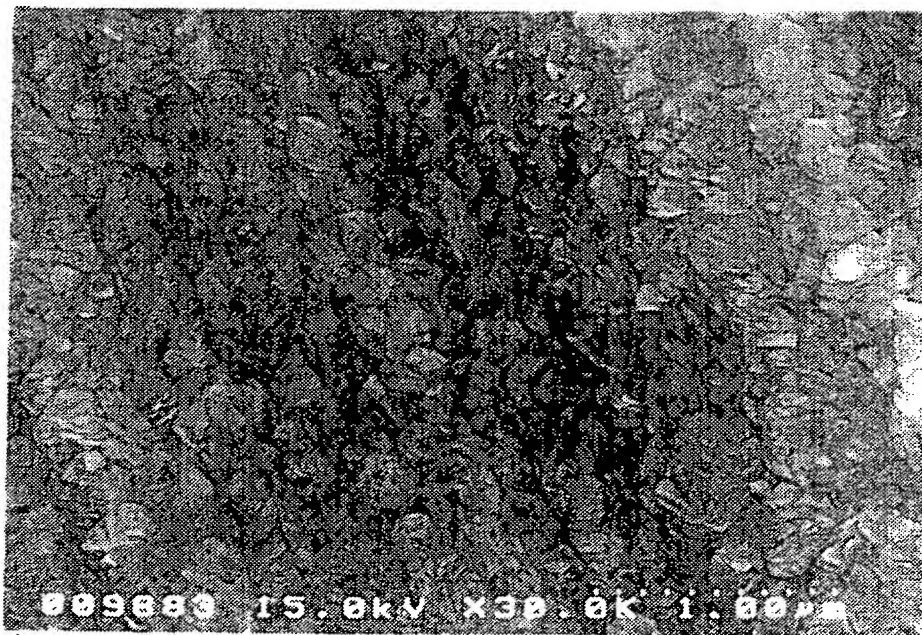
【図7】



二次電子像

×30,000

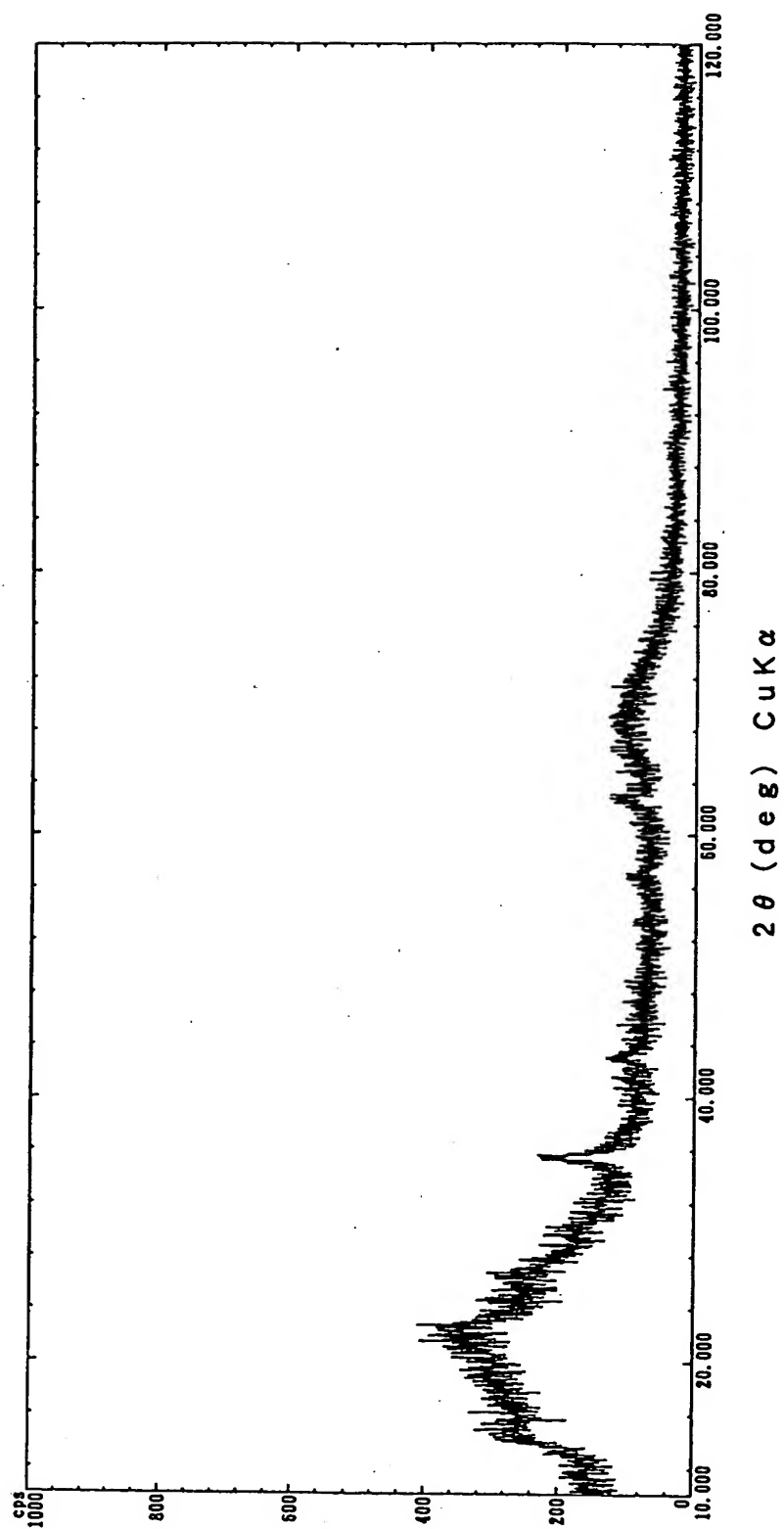
【図8】



二次電子像

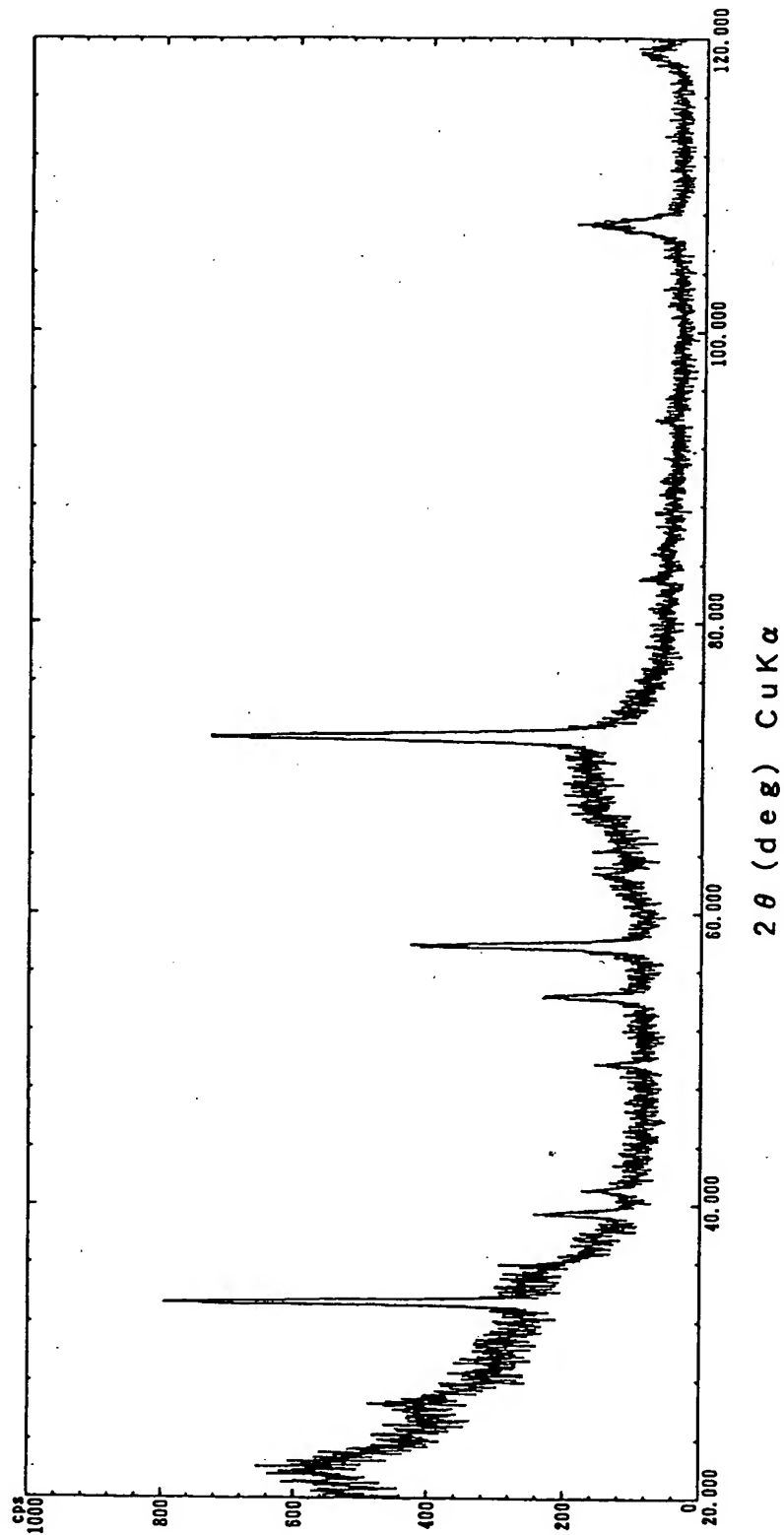
×30,000

【図9】

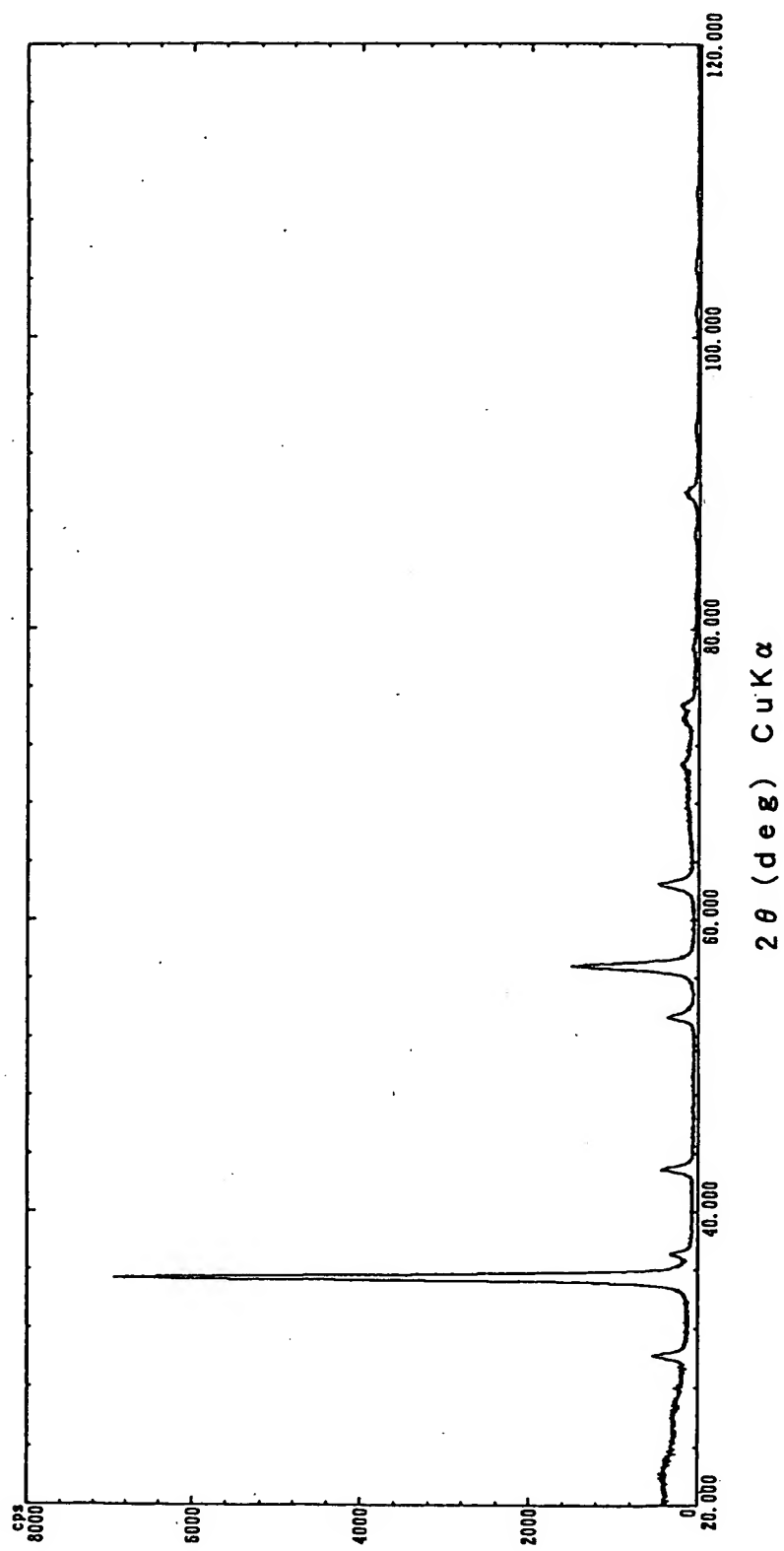




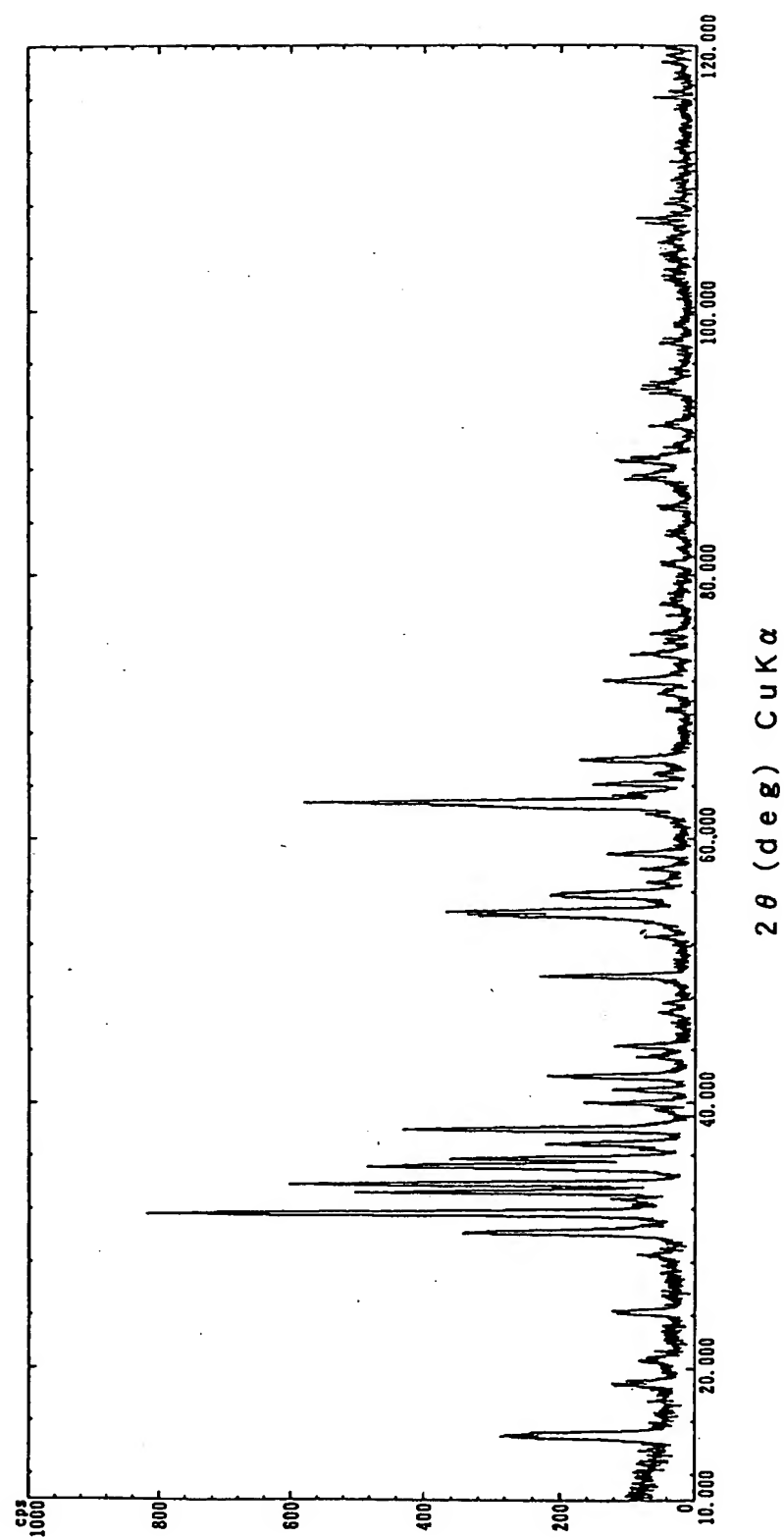
【図10】



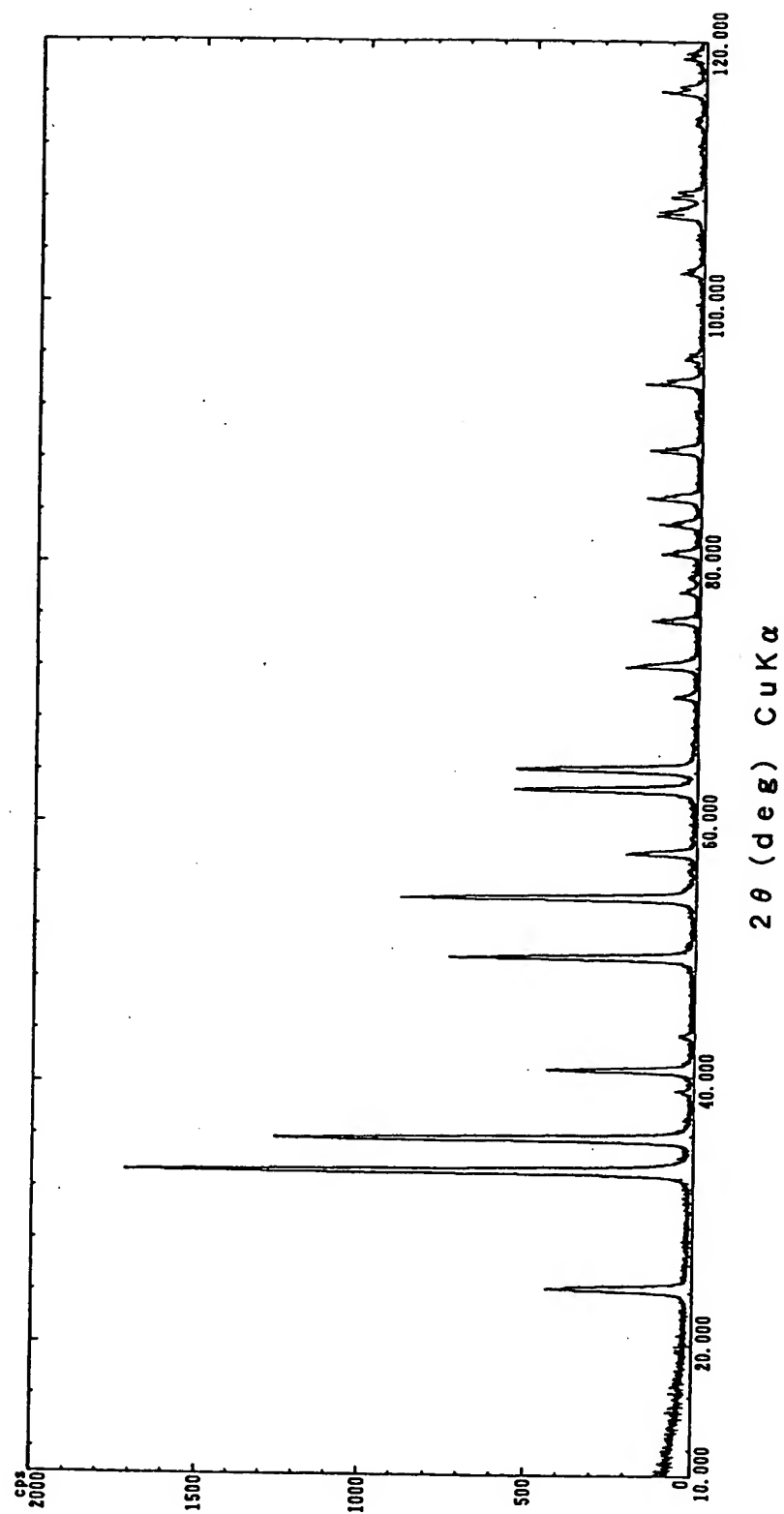
【図 11】



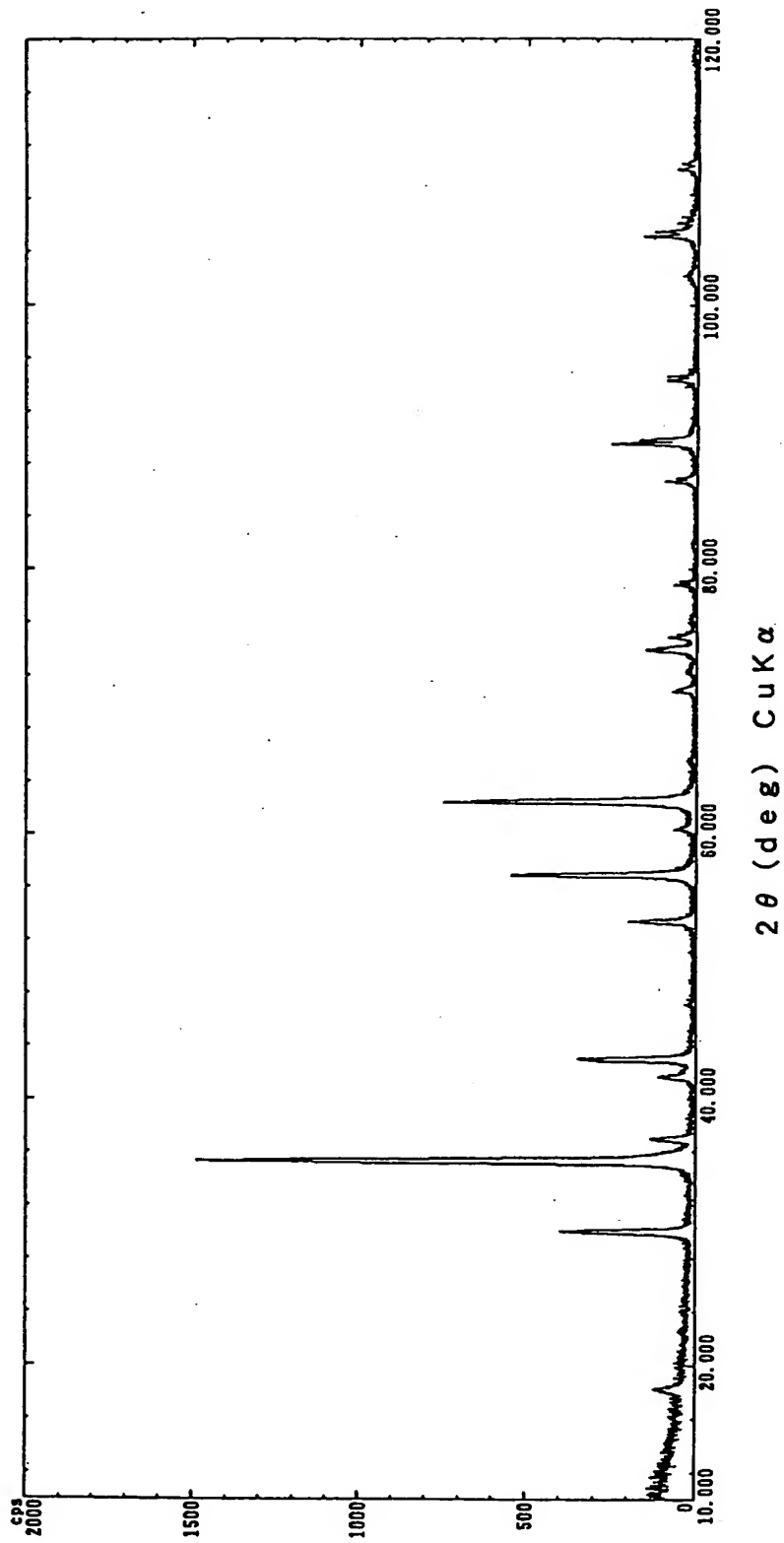
【図12】



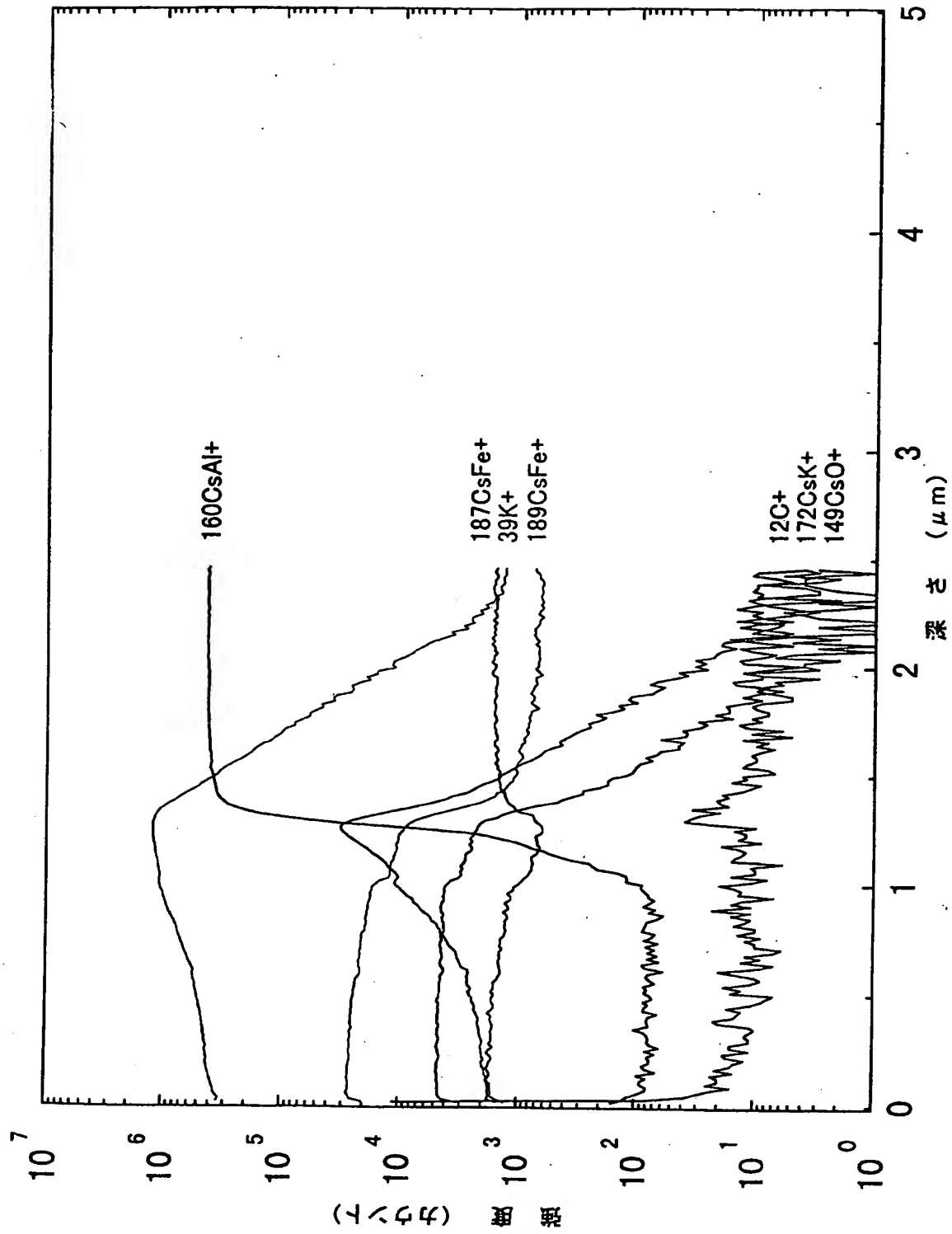
【図13】



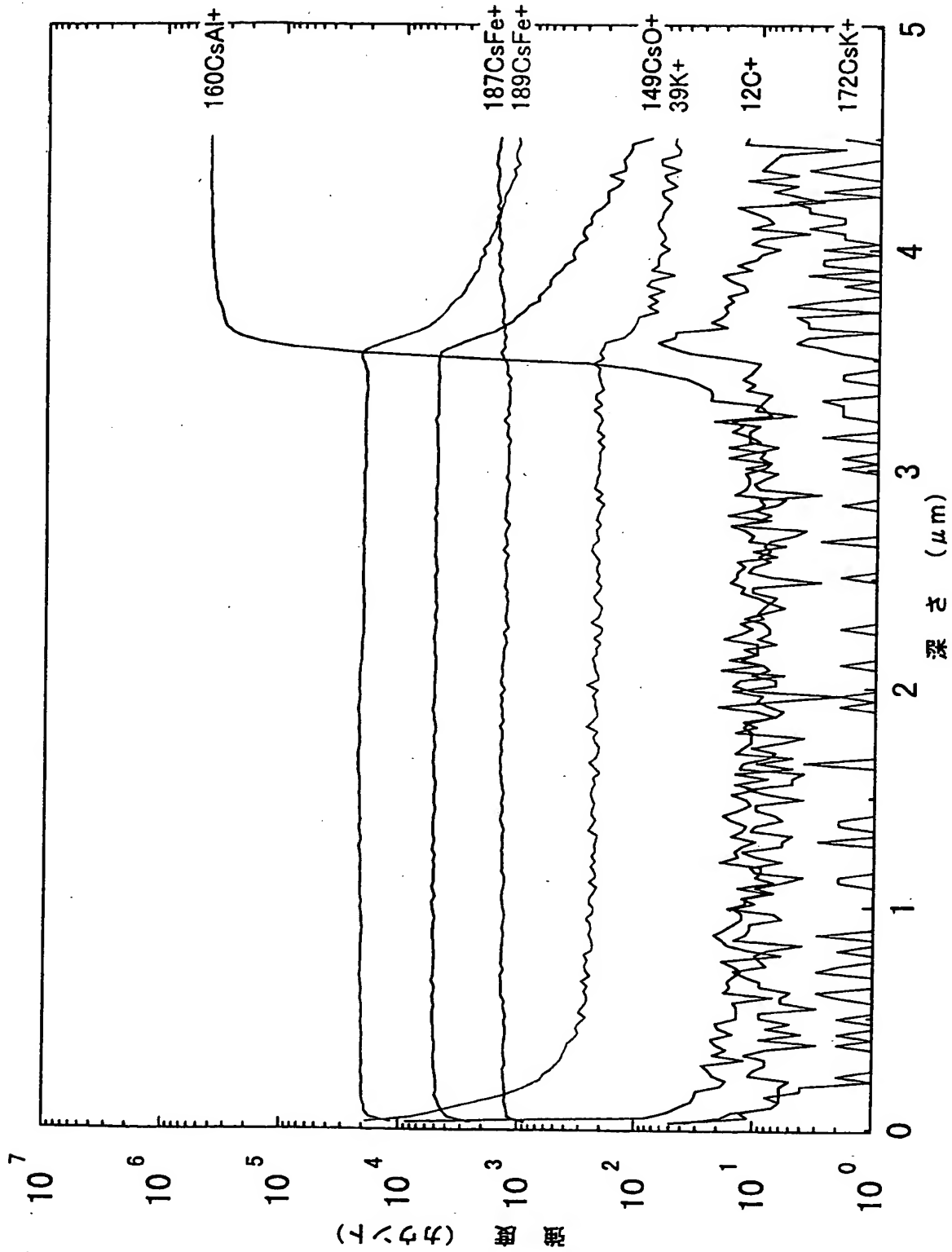
【図14】



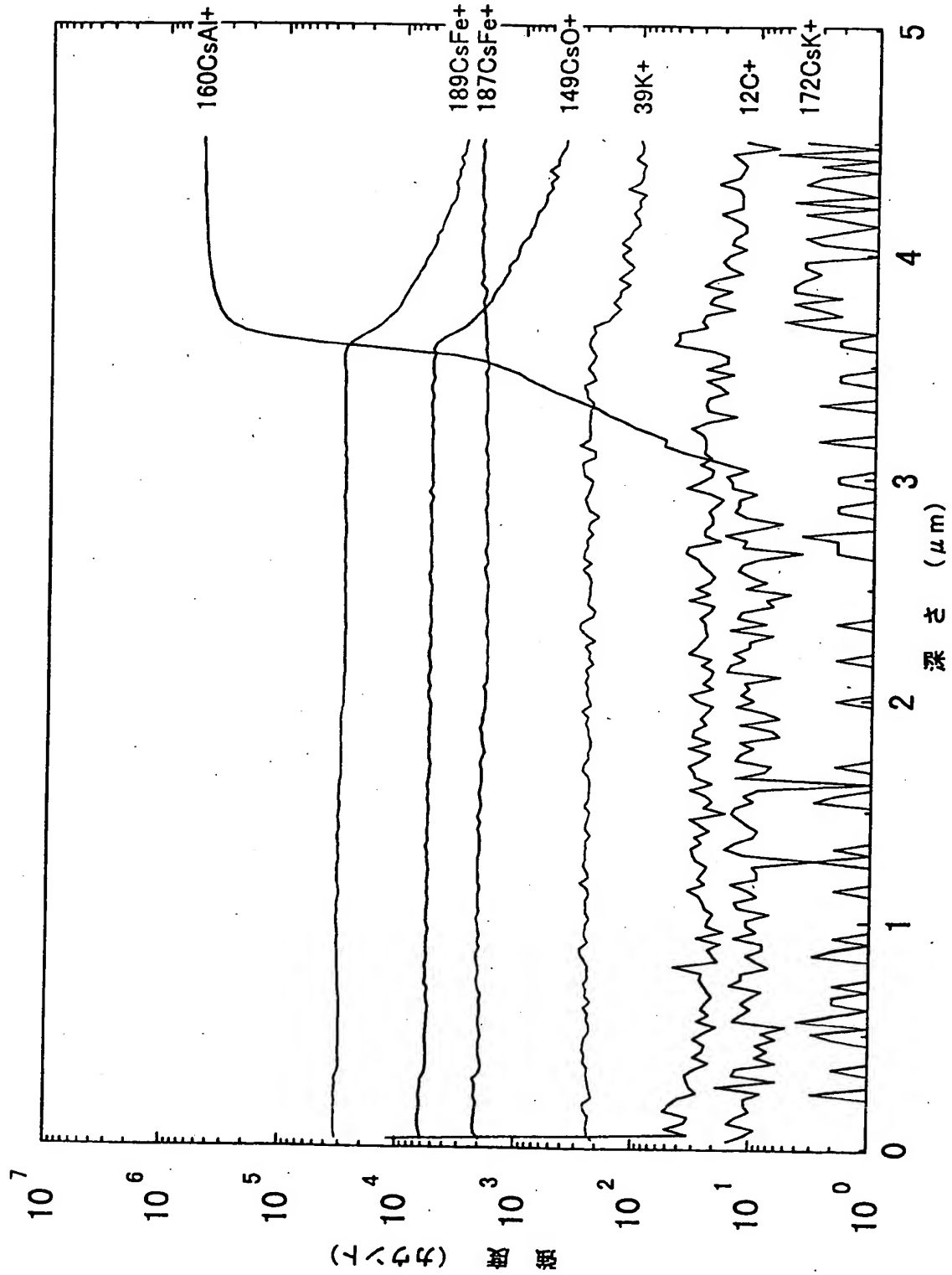
【図15】



【図16】



【図17】





出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社



Creation date: 11-12-2003

Indexing Officer: PBOUNMASANONH - PHALYCHANH BOUNMASANONH

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 10056209

Legal Date: 06-14-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	LET.	4
2	OATH	3

Total number of pages: 7

Remarks:

Order of re-scan issued on .....